Назарова А.С., аспирант
Мартюшев Л.М., доц., канд. физ.-мат. наук
Селезнёв В.Д., проф., д-р физ.-мат. наук

МИНИМАЛЬНО ЛИ ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ?

В работе показано, что обобщение локального принципа Пригожина на так называемый интегральный случай является нецелесообразным и в большинстве случаев не верным.

Изначально свой принцип Пригожин сформулировал и доказал именно в локальной форме. Согласно этому принципу – в стационарном неравновесном состоянии, описываемом в рамках линейной неравновесной термодинамики, производство энтропии системы минимально. Этот принцип является, безусловно, верным, при этом оказывается также справедливым и обратное утверждение: из минимальности производства энтропии следует стационарность неравновесного состояния. В последующем, стремясь обобщить свой принцип на более широкий класс процессов, Пригожин предложил дополнительно интегральную формулировку принципа минимума производства энтропии, которую мы и рассмотрим ниже.

Наиболее часто доказательство и иллюстрацию интегрального принципа Пригожин и его последователи проводят на простой задаче – теплоперенос в твердом стержне. Поэтому ниже мы также обратимся именно к ней. Полное производство энтропии P в стержне длиной l при справедливости линейного закона Био-Фурье можно записать:

$$P = \int_0^l L_{qq} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right)^2 dx, \qquad (1)$$

где T – температура в стержне; x – координата; L_{qq} – кинетический коэффициент, связанный с коэффициентом теплопроводности λ как $L_{qq} = \lambda T^2$.

Согласно Пригожину, функция $T(x)$, минимизирующая (1), удовлетворяет стационарному уравнению теплопроводности:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \text{ или } \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \qquad (2)$$

где t – время.

Невозможность строгого математического вывода интегрального принципа, по-видимому, и явилась причиной того, почему Пригожин в каждой новой своей работе несколько по-иному аргументировал справедливость интегрального принципа и его связь с локальной теоремой о минимуме[1].

Мы рассмотрим наиболее подробно задачу о теплопроводности. Перепишем (1) с учетом связи кинетического коэффициента и коэффициента теплопроводности как

[1] Это в результате привело к тому, что часть исследователей стало считать, что интегральный принцип Пригожина справедлив для случая $\lambda \sim T^{-2}$, а часть – для $\lambda \sim$const

$$P = \int_0^l \frac{\lambda}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 dx \quad . \tag{3}$$

Предполагается, что перепад температуры на концах стержня достаточно мал, и поэтому выполняется:

$$T(x) = T_{av}(1 + \varepsilon(x)), \quad |\varepsilon(x)| << 1, \tag{4}$$

где T_{av} - средняя температура стержня.

С учетом (4) и используя традиционное предположение, что коэффициент теплопроводности постоянен, выражение (3) можно приближенно переписать как

$$P \approx \frac{\lambda}{T_{av}^{\ 2}} \int_0^l \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 dx\,. \tag{5}$$

Минимизация (5) с использованием уравнения Эйлера-Лагранжа, очевидно, дает выражение (2). Таким образом, Пригожин показывает, что из экстремизации производства энтропии следует стационарное распределение температуры. При этом основное предположение (4) не выглядит, на первый взгляд, слишком сильным и неестественным, так как линейная неравновесная термодинамика (а именно в рамках нее и делаются все утверждения) справедлива как раз при малых термодинамических силах (в частности, малых перепадах температуры).

Несмотря на приведенное выше доказательство, остается неудовлетворенность. Действительно, если быть наиболее строгим, то линейная связь между потоком и силой может удовлетворяться в каждом элементе объема (для теплопроводности это приближение справедливо практически во всех случаях), но температура на границах всего объема может отличаться очень сильно. Поэтому, по существу, малость перепада температур (как, впрочем, и постоянство λ) на концах стержня является дополнительным предположением, которое отсутствует в локальной теореме. Остается также открытым вопрос о возможности обратного утверждения: обладает ли стационарное неравновесное состояние минимальным производством энтропии. Поэтому постараемся еще раз разобраться в справедливости интегрального принципа минимума. Предположим, что:

$$\lambda = \lambda_0 T^n, \tag{6}$$

где λ_0 – коэффициент, не зависящий от температуры; n – произвольное число. Полагая значение n либо равному нулю, либо -2, мы сможем проанализировать оба использованных Пригожиным приближения.

Рассмотрим, как и ранее, теплопроводность в стержне. Математическая постановка задачи следующая:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\frac{\partial}{\partial x}\left(T^n \frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{7}$$

Граничные условия: $T(0,t) = T0$, $T(l,t) = \gamma T0$. (8)

Начальное условие: $T(x,0) = \xi(x)$. (9)

Здесь предполагается, что на концах стержня температура отличается в γ раз. Для определенности будем считать, что γ не меньше единицы. $\xi(x)$ – начальное распределение температуры по стержню. В (7) для простоты полагается, что теплоемкость, плотность и λ_0 постоянны, и поэтому эти величины могут быть вынесены за знак производной. Как следствие, коэффициент температуропроводности a (в который входит λ_0) является константой.

Если ввести масштабы для температуры и координаты соответственно как T_0, l и выразить масштаб времени t_0 как $l^2/T_0^n a$, то (7), (9) можно привести к безразмерному виду:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial}{\partial\chi}\left(\theta^n \frac{\partial\theta}{\partial\chi}\right). \tag{10}$$

$$\theta(0,\tau) = 1,\ \theta(1,\tau) = \gamma. \tag{11}$$

$$\theta(\chi,0) = \psi(\chi), \tag{12}$$

где θ, χ, τ – безразмерные температура, координата и время соответственно, а $\psi(\chi,0)$ – безразмерное начальное распределение температуры, согласующееся с (11).

Для рассматриваемой задачи безразмерное производство энтропии Σ запишется в виде:

$$\Sigma = \int_0^1 \theta^{n-2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial\chi}\right)^2 d\chi. \tag{13}$$

Уравнение Эйлера-Лагранжа, экстремизирующее производство энтропии (13), имеет вид:

$$(n-2)\left(\frac{\partial\theta}{\partial\chi}\right)^2 + 2\theta\frac{\partial^2\theta}{\partial\chi^2} = 0. \tag{14}$$

Решением (14) с учетом (11) является:

$$\theta_{var} = \left[\left(\gamma^{n/2} - 1\right)\chi + 1\right]^{2/n},\ n \neq 0; \tag{15}$$

$$\theta_{var} = \gamma^{\chi},\ n = 0. \tag{16}$$

Так как вторая производная $\theta/\ \chi$ от подынтегрального выражения (13) всегда положительна, поэтому, согласно условию Лежандра, найденный экстремум соответствует именно минимуму.

Сравним результат (15), (16) со **стационарным** решением (10), (12), которое имеет вид:

$$\theta_{st} = \left[\left(\gamma^{n+1} - 1\right)\chi + 1\right]^{1/(n+1)}, \text{при } n \quad -1; \tag{17}$$

$$\theta_{st} = \gamma^{\chi},\ \text{при } n = -1. \tag{18}$$

Как видно из представленных формул, поле температур, получаемое из экстремизации производства энтропии (13), и поле, получаемое из решения стационарного уравнения теплопроводности, в общем случае различны. Совпадение имеется всего лишь в двух случаях:

1. При любом перепаде температур на концах стержня в случае n=-2.

2. Если перепад на концах стержня очень мал (γ близко к единице) и $n = 0$. Действительно, раскладывая (16) в ряд до линейного члена, имеем:

$$\theta_{var} \approx 1 + (\gamma - 1)\chi, \tag{19}$$

что совпадает с (17) в используемом приближении.

Возникает вопрос: а существует ли обратное утверждение[2], будет ли стационарное поле температур хотя бы приближенно давать минимум производства энтропии? Чтобы проверить это, предположим, что стационарное распределение температуры оказалось нарушенным, благодаря некоторому малому возмущению $\Delta(\chi,\tau)$ (причем на концах стержня температура остается прежней: $\Delta(0,\tau)=\Delta(1,\tau)=0$ и $\Delta(\chi,0)=\delta(\chi)$, где $\delta(\chi)$ – некоторая функция, $\delta(0)=\delta(1)=0$). Очевидно, что со временем температура будет приближаться обратно к стационарному значению согласно уравнениям (10 12). Будем рассматривать достаточно большие времена ($\tau \to \infty$), тогда нестационарное поле температур может быть представлено в виде суммы стационарного решения и малой, по сравнению с ней, экспоненциально затухающей добавки[3]:

$$\theta(\chi,\tau) = \theta_{st}(\chi) + \Delta(\chi,\tau) = \theta_{st}(\chi) + \delta(\chi)e^{-\mu\tau}, \tag{20}$$

где $\Delta(\chi,\tau) << \theta_{st}(\chi)$, и μ - некоторая положительная постоянная.

Будет ли производство энтропии рассматриваемого состояния Σ_p больше или меньше производства энтропии стационарного неравновесного состояния Σ_{st}? Если оно окажется всегда бо́льшим, то стационарное состояние характеризуется именно минимумом производства энтропии. Проведем вычисления.

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \int_0^1 \left[(\theta_{st} + \Delta)^{n-2} \left(\frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi} + \frac{\partial\Delta}{\partial\chi} \right)^2 - \theta_{st}^{\ n-2} \left(\frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi} \right)^2 \right] d\chi . \tag{21}$$

Используя малость Δ при больших временах времени и ограничиваясь членами, пропорциональными $e^{-\mu\tau}$, последнее выражение можно привести к виду:

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \int_0^1 \left[2\theta_{st}^{\ n-2} \frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi} \frac{\partial\Delta}{\partial\chi} + \theta_{st}^{\ n-3} (n-2) \Delta \left(\frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi} \right)^2 \right] d\chi . \tag{22}$$

Интегрируя первое слагаемое по частям и принимая во внимание, что температура на концах стержня не меняется, можно получить:

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \int_0^1 \left[(2-n)\theta_{st}^{n-3} \left(\frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi} \right)^2 - 2\theta_{st}^{n-2} \frac{\partial^2\theta_{st}}{\partial\chi^2} \right] \Delta(\chi,\tau) d\chi . \tag{23}$$

---

[2] Напомним, что в локальном случае было справедливо как прямое утверждение, так и обратное

[3] Можно легко показать, что такой вид добавки удовлетворяет уравнениям (10),(12) при любом n при указанных допущениях (в случае $n \neq 0$ необходимо потребовать, чтобы $\Delta\partial\chi << \theta_{st}/\chi$ и $\partial^2\Delta\partial\chi^2 << {}^2\theta_{st}/\chi^2$, что выполняется при достаточной близости к стационарному решению).

Последнее выражение, используя (17) и (18), можно преобразовать к виду:

Для $n \neq -1$:

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \frac{(2+n)(\gamma^{n+1}-1)^2}{(n+1)^2}\int_0^1\left[\left(\left(\gamma^{n+1}-1\right)\chi+1\right)^{-(n+3)/(n+1)}\right]\Delta(\chi,\tau)d\chi\,; \qquad (24)$$

Для $n = -1$:

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \left(\ln\gamma\right)^2\int_0^1\gamma^{-2\chi}\Delta(\chi,\tau)d\chi\,. \qquad (25)$$

Исходя из (24) и (25), можно заключить, что при $n \neq -2$, в зависимости от знака пространственного возмущения температуры ($\pm|\delta(\chi)|$), можно получить либо отрицательное, либо положительное значение разности производства энтропии между стационарным и близким к нему возмущенным случаем. Таким образом, в зависимости от начального возмущения температуры в стационарном состоянии производство энтропии может быть как максимальным, так и минимальным в сравнении с близлежащими состояниями, возникающими при релаксации возмущения.

В случае $n = -2$ при переходе от (21) к (22) учет лишь линейных членов $e^{-\mu\tau}$ приводит к нулевому значению $\Sigma_p - \Sigma_{st}$. Используя (21), выпишем квадратичный вклад:

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \int_0^1\theta_{st}^{-4}\left[\left(\frac{\partial\Delta}{\partial\chi}\right)^2 - \frac{8\Delta}{\theta_{st}}\frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi}\frac{\partial\Delta}{\partial\chi} + \frac{10\Delta^2}{\theta_{st}^2}\left(\frac{\partial\theta_{st}}{\partial\chi}\right)^2\right]d\chi\,. \qquad (26)$$

Подставляя в последнее выражение явный вид стационарного распределения температуры при $n = -2$, получим:

$$\Sigma_p - \Sigma_{st} = \int_0^1\left[\left(\gamma^{-1}-1\right)\chi+1\right]^4\left[\left(\frac{\partial\Delta}{\partial\chi} + 4\Delta\frac{\left(\gamma^{-1}-1\right)}{\left[\left(\gamma^{-1}-1\right)\chi+1\right]}\right)^2 - \frac{6\Delta^2\left(\gamma^{-1}-1\right)^2}{\left[\left(\gamma^{-1}-1\right)\chi+1\right]^2}\right]d\chi\,. \qquad (27)$$

Можно показать, что минимальное значение последнего функционала на классе гладких функций Δ, удовлетворяющих граничным условиям $\Delta(0,\tau)=\Delta(1,\tau)=0$, равно нулю[4]. Таким образом, можно заключить, что при $n = -2$ среди функций вида (20) производство энтропии в стационарном состоянии минимально. Однако здесь необходимо подчеркнуть следующее. При сформулированных ограничениях проведенные вычисления не являются полным доказательством того, что стационарное распределение температуры соответствует минимуму производства энтропии. Получено лишь, что производство энтропии в стационаре в одномерном случае меньше, чем для распределения температур, экспоненциально стремящихся со временем к стационарному.

Итак, в результате проведенных вычислений можно утверждать, что в интегральном случае всего лишь для двух случаев зависимости коэффициента теплопроводности от температуры ($n = -2$ и $n = 0$) – из минимума производства

[4] Получается из записи и решения уравнение Эйлера-Лагранжа.

энтропии можно получить стационарное поле температуры. При этом во втором наиболее практически важном случае это удается сделать лишь **приближенно**, предполагая малым перепад температур на концах стержня. Обратное утверждение неверно (единственное исключение может составлять случай с $n = -2$, для которого необходимо дополнительное исследование): в стационарном состоянии производство энтропии может быть как минимально, так и максимально, по сравнению с производством энтропии, вычисленным для других физически возможных распределений температуры в стержне.